

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11054151 A

(43) Date of publication of application: 26 . 02 . 99

(51) Int. Cl

H01M 10/40
C07F 5/05
C08G 65/28
C08G 79/08
H01M 6/18

(21) Application number: 09206506

(22) Date of filing: 31 . 07 . 97

(71) Applicant: KONPON
KENKYUSHO:KK TOYOTA
MOTOR CORP

(72) Inventor: FUJINAMI TATSUO
MARY AN MEHTA

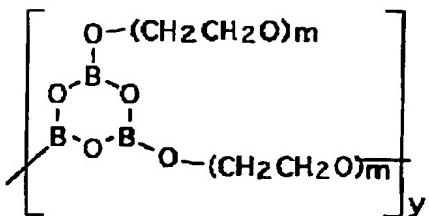
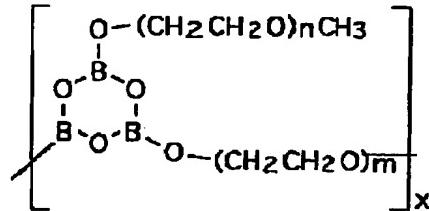
(54) BASE MATERIAL FOR ION CONDUCTOR AND
ION CONDUCTOR

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance ion conductivity in a room temperature area on the basis of single ion conductivity by forming a base material as a structure that has an ion conductive molecule and boroxine rings which are bonded to the ion conductive molecule and capture an anion of ion conductive electrolyte salt.

SOLUTION: A base material for an ion conductor has plural boroxine rings, and is normally a soft solid. The boroxine rings attract an anion of electrolyte salt, and an ion conductive molecule takes charge of ion conductivity of a cation. The ion conductive molecule can be formed of a molecule having an ether chain. An ethyl ether chain and a propyl ether chain are desirable as the ether chain. To put it concretely, the ion conductive molecule is desirable to have a structure expressed by formula I and/or formula II. The base material for an ion conductor can be easily synthesized by adding boric oxide having tube prescribed mole number to a solution mixed with polyethylene glycol and polyethylene glycol monomethyl ether in a prescribed mixing ratio followed by heating.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-54151

(43)公開日 平成11年(1999)2月26日

(51) Int.Cl.⁶
H 01 M 10/40
C 07 F 5/05
C 08 G 65/28
79/08
H 01 M 6/18

識別記号

F I
H 01 M 10/40
C 07 F 5/05
C 08 G 65/28
79/08
H 01 M 6/18

B

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平9-206506

(22)出願日 平成9年(1997)7月31日

(71)出願人 598014814

株式会社コンポン研究所

名古屋市西区則武新町四丁目1番35号

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 藤波 達雄

静岡県浜松市富塚町1618-34

(72)発明者 メアリ・アン・メータ

静岡県浜松市富塚町1873-4 レイクコート富塚204

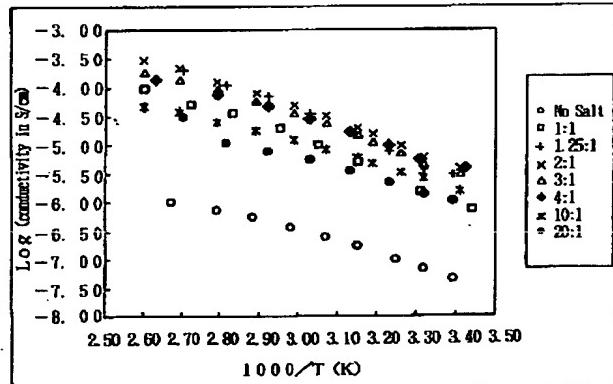
(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】 イオン伝導体用基材およびイオン伝導体

(57)【要約】

【課題】 シングルイオン伝導性室温域でのイオン伝導度を高めたイオン伝導体用基材およびイオン伝導体を供給する。

【解決手段】 このイオン伝導用基材はイオン伝導にたずさわるイオン伝導分子と該イオン伝導分子に結合されイオン伝導用電解質塩のアニオンを捕捉するポロキシンリングを持つ。ポロキシンリングは、トリアルコキシポロキシンが、イオン伝導分子はエーテル鎖を持つ分子であることが好ましい。イオン伝導体はこのイオン伝導体用基材に電解質塩を組み合わせたもので、そのアニオンがポロキシンリングに固定され、カチオンのみが輸送される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】イオン伝導にたずさわるイオン伝導分子と該イオン伝導分子に結合されイオン伝導用電解質塩のアニオンを捕捉するボロキシンリングを持つことを特徴とするイオン伝導体用基材。

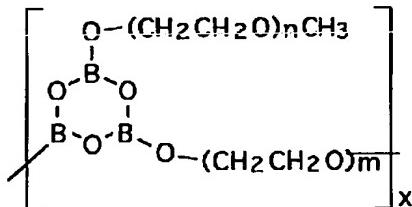
【請求項2】前記ボロキシンリング構造は、トリアルコキシボロキシンである請求項1に記載のイオン伝導体用基材。

【請求項3】前記イオン伝導分子はエーテル鎖を持つ分子であることを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導体用基材。

【請求項4】前記エーテル鎖は、 $(CH_2 - CH_2 - O -)$ である請求項3に記載のイオン伝導体用基材。

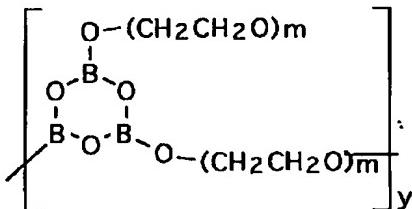
【請求項5】前記イオン伝導分子は下記の化1式で示される構造を有することを特徴とするイオン伝導体用基材。

【化1】



【請求項6】前記イオン伝導分子は、下記の化2式で示される構造を有することを特徴とする請求項5に記載のイオン伝導体用基材。

【化2】



【請求項7】前記請求項1から6のイオン伝導体用基材に電解質塩を組み合わせたイオン伝導体。

【請求項8】前記電解質塩はLi_{1-x}N_xLi_{1-x}CF₆, Li_{1-x}SO₄, Li_{1-x}BF₄, Li_{1-x}ClO₄, Li_{1-x}Br, Li_{1-x}Cl, Li_{1-x}PF₆の少なくとも一種である請求項7記載のイオン伝導体。

【請求項9】前記ボロキシンリングと前記電解質塩のリチウムイオンとの数の比は、リチウム1に対してボロキシンリングが1~20の範囲である請求項8記載のイオン伝導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池の固体伝導体などに利用できるイオン伝導体用基材およびイオン伝導体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、イオン伝導性高分子は、薄膜への

成形性に優れ、軽量で柔軟性、弾性を有するため全固体型リチウム二次電池をはじめとする電気化学への応用が期待されている。ポリエチレンオキシドとアルカリ金属塩とのコンプレックスがイオン伝導性を持つことから電池材料として有用であることが知られ、カチオン伝導体としてのポリエーテル鎖を有する高分子に解離性の良いアルカリ金属塩を溶かした系が検討されてきた。ポリエチレンオキシドは結晶性が高く室温でのイオン伝導度が低い。そこで、イオン移動を担う高分子鎖のセグメント運動を高めるため、ポリメタクリル酸エステル、ポリシリコキサン、ポリホスファゼンを主鎖にして、側鎖にオリゴエーテル鎖を導入した樹形高分子などが開発された。また、イオン伝導度の温度依存性を小さくするため、ポリエーテル主鎖にオリゴエーテル側鎖を樹枝状に導入した系が注目されている。

【0003】しかし、エーテル系高分子とアルカリ金属塩とのコンプレックスでは、カチオンのみならずアニオンの移動もよく起こり、一般にアニオンに対してプロッキング電極を用いるため、アニオンの電極上への堆積が起こり伝導度が時間とともに小さくなるという現象が生じる。それ故、イオン伝導体を電池へ応用するにはカチオンのみ移動するシングルイオン伝導体の方が優れている。ところが、シングルイオン伝導性とするには、対となるアニオンを高分子鎖に固定しておくことが必要である。この場合、固定されたアニオンのイオンペアリングがカチオンの移動度を阻害して小さくするため、カルボキレートやスルホネートのようにアニオンを高分子鎖に固定しただけの系ではイオン伝導度はかなり低くなる。

【0004】前記のイオンペアリングの影響を弱くするためには、電子求引性基の導入によりアニオンの電子密度を低下させ、アニオンの周りに嵩高い置換基を導入しカチオンの接近を立体的に妨げる、固定アニオン間の距離を短くしてカチオン移動のエネルギー障壁を低くするなどの方法が考えられる。前記のように、固定されたアニオンとのイオンペアリングがカチオンの移動度を小さくするため、いかにしてイオンペアリングの影響を弱くするかについて、いくつかの考え方が提案されている。特開平8-339827号公報には電子求引基を導入してアニオンの電荷密度を低下させる方法の開示がある。これは電子求引基がアニオン中心の電子を求引して、アニオン中心の電子密度を低下させ、アニオン中心から電子を取り出し難くすることにより、アニオンが酸化されるのを防止するものである。しかし、この場合アニオンが固定されていないためシングルイオン伝導体とはならない。

【0005】また、電子求引性基としてフルオロアルキル置換したスルホン酸リチウムを高分子に固定した系が報告されている。(文献 D. Benrabah, S. Sylla, F. Alloin, J-Y. Sanchez, M. Armand, Electrochim. Acta., 40, 225 9(1995))

しかし、これらの従来の考え方は、いずれもアニオンを分子中に固定するものである。すなわち、分子を合成する際にアニオンが分子中に取り込まれた構造とするものである。

【0006】このアニオンを分子中に固定した構造に合成するには、難しい反応をおこなわなければならぬといふ制約もある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、シングルイオン伝導性に基づいて室温域でのイオン伝導度を高めたイオン伝導体用基材およびイオン伝導体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のイオン伝導体用基材は、イオン伝導にたずさわるイオン伝導分子と該イオン伝導分子に結合されイオン伝導用電解質塩のアニオンを捕捉するボロキシンリングを持つことを特徴とする。前記ボロキシンリング構造は、トリアルコキシボロキシンであることが好ましい。

【0009】前記イオン伝導分子はエーテル鎖を持つ分子であることが好ましい。前記エーテル鎖は、 $(CH_2 - CH_2 - O -)$ であることが好ましい。イオン伝導分子は、化1式および／または化2式の構造を有することが好ましい。イオン導電体は、イオン伝導体用基材に電解質塩を組み合わせたものである。電解質塩としては Li₂(CF₃SO₂)₂N、LiCF₃SO₂、LiBF₄、LiBr、LiCl、LiPF₆を採用できる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のイオン伝導体用基材は、イオン伝導にたずさわるイオン伝導分子と、該イオン伝導分子に結合されイオン伝導用電解質塩のアニオンを捕捉するボロキシンリングを持つ。すなわち、このイオン伝導体用基材は、複数のボロキシンリングを有し通常軟質の固体である。そして、ボロキシンリングが電解質塩のアニオンを求引し、イオン伝導分子がカチオンの伝導性を受け持つ。

【0011】イオン伝導分子はエーテル鎖を持つ分子とすることができます。エーテル鎖としては、エチルエーテル鎖、プロピルエーテル鎖が好ましい。具体的にはイオン伝導分子は、化1式および／または化2式の構造を有することが好ましい。このイオン伝導体用基材は、ポリエチレンギリコール(PEG)とポリエチレンギリコールモノメチルエーテル(PEGMME)を所定の混合比で混合した溶液に所定のモル数の酸化硼素(B₂O₃)を加えて加熱することで容易に合成することができる。通*

* 常溶媒に溶解した状態で脱水縮合反応をおこなう。さらにポリエチレンギリコールに多官能性のトリオールグリセロールプロピオネート(GP)を添加して架橋点を形成し生成物をより硬い固状物質とすることもできる。このイオン伝導体用基材の製造に使用するポリエチレンギリコール(PEG)は、重合度n数が2から9、好ましくは3以上のものが利用できる。

【0012】イオン伝導体用基材製造時のグリコール類の混合割合は、下記の式のモル数(2+a)で3以下、

10 好ましくは2.6以下、より好ましくは2.0以下のもの(例えばテトラエチレンギリコール)が利用できる。
 $3B_2O_3 + (2+a) PEG + (2-2a) PEGMM E \rightarrow POLYMER$

または、

$3B_2O_3 + (2+a-b) PEG + 2b / 3GP + (2-2a) PEGMME \rightarrow POLYMER$

イオン伝導体は、上記で得られたイオン伝導体用基材に電解質塩を加えて形成する。電解質塩は、アニオンがボロキシンリングに捕捉されカチオンが自由にエーテル結合を介して移動でき室温でも高いイオン伝導性を示すことができる。

【0013】使用できる電解質塩は、アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩が好ましい。具体的には、電解質塩として、Li₂(CF₃SO₂)₂N、LiCF₃SO₂、LiBF₄、LiClO₄、LiBr、LiClなどなどを挙げることができる。イオン伝導体中のボロキシンリングと、電解質のカチオンのリチウムイオンとの数の比は、リチウム1に対してボロキシンリングが1~20の範囲である。特にリチウム：ボロキシンリング=1:2近傍がより好ましい。

【0014】上述のようにして得られるイオン伝導体は、分子中にアニオンの受け皿(アニオントラップ)となるボロキシンリングが適当量存在するので、電解質中のアニオン電子がアニオントラップに捕まり、カチオンだけのシングル伝導とができる。このイオン伝導体中に形成されたアニオントラップは、エーテル結合を介するカチオンのシングル伝導を阻害しないので、カチオン伝導性が高まり従来得られていない室温でのイオン伝導度が向上する。

【0015】

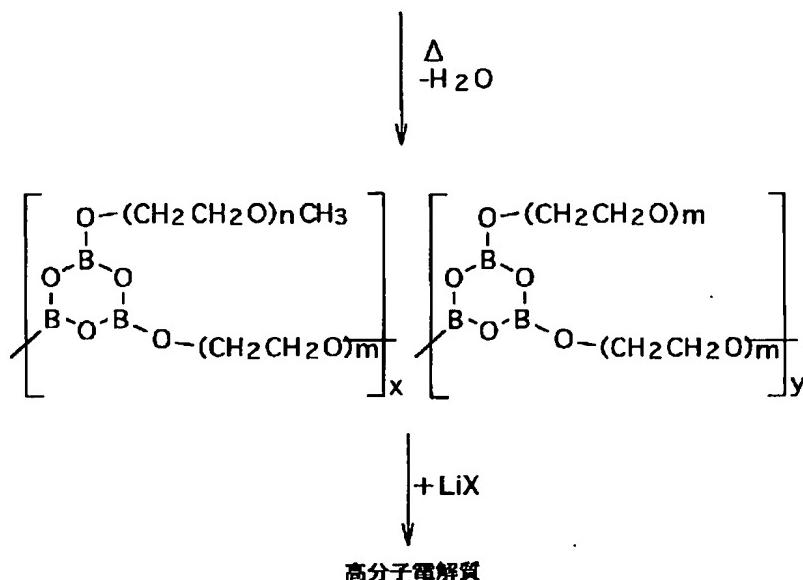
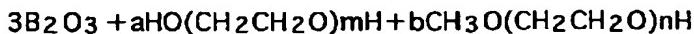
【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。各イオン伝導体用基材およびイオン伝導体は、化3式に示す反応経路に基づいて以下に述べる条件で合成を行った。

【0016】

【化3】

5

6



【0017】aモル量のテトラエチレンギリコール(TEG)、bモル量のポリエチレンギリコールモノメチルエーテル(PEGMME平均分子量350)を6Lのテトラヒドロフランに溶解し、このテトラヒドロフラン溶液に3モル量の酸化硼素(B_2O_3)を加えて、窒素気流下で攪拌し反応液が透明で粘稠な液体になるまで120℃で加熱した。上記の反応にはほぼ4～6時間を要した。次いで反応液を120℃に保持し生成水と溶媒を減圧下で4時間かけて除去してイオン伝導体用基材を合成した。

【0018】得られたイオン伝導体用基材は、ボロキシリングに対応する所定比率のリチウム塩を含む乾燥テトラヒドロフラン溶液中に加え、溶液が均一となるまで室温で一昼夜攪拌した。その後、溶媒を蒸発乾固させほどんど定量的にイオン伝導体を得た。なお、この生成物は、加水分解を避けるため乾燥窒素またはアルゴン中で処理した。

(実施例1) 上記のイオン伝導体用基材の合成において、組成比を3モルの酸化硼素(B_2O_3)、1.6モルのポリエチレンギリコールモノメチルエーテル(分子量350)と2.2モルのテトラエチレンギリコールとして合成をおこなった。このポリマーはボロキシリング(B_x)あたり平均0.8の末端オリゴエーテルが結合していた。このイオン伝導体用基材の赤外線スペクトルを図1に示す。

【0019】この生成物は、図1に示す赤外線スペクトルにより、B—O結合に基づく1300～1400cm⁻¹、980～1028cm⁻¹、ボロキシリングに基づく717～721cm⁻¹のピークの存在により構造を確認した。このイオン伝導体用基材にLiCF₃SO₃をボロキシリング(B_x)：Li比が1:1、1.25:1、2:1、3:1、4:1、10:1、20:1の割

合で加えて上述の方法でイオン伝導体を合成した。このイオン導電体ボロキシリング(B_x)：Li=2:1のポリマーの赤外線スペクトルを図2に示す。

【0020】イオン伝導度のイオン伝導度(縦軸)とリチウムイオンの量(横軸)をボロキシリング(B_x)：Li比で表した関係を図3に示した。ボロキシリング(B_x)：Li比が2:1が最高のイオン伝導性を示した。図4はこのイオン伝導体の伝導度(縦軸)と温度(1000/絶対温度)(横軸)との関係を示した。この場合もボロキシリング(B_x)：Li比が2:1が室温領域でも優れていることを示している。

【0021】なお、イオン伝導度は、ステンレス板にサンドイッチ状に試料を挟みACインピータンス法により測定した。リチウムイオンの輸率はACインピータンス/DC分極法で測定した。

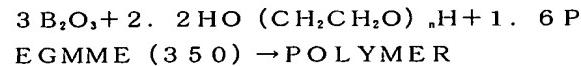
(実施例2) グリコールのモル組成比を下式のように設定し a の値を変えてイオン伝導体用基材を合成した。



すなわち、TEGのモル量を、0、1.5、1.8、2.2、2.3、2.5、3.0として合成したポリマーに、電解質塩の量をボロキシリング(B_x)：Li CF₃SO₃=2:1としてイオン伝導体を作成した。得られたイオン伝導体の30℃におけるイオン伝導度とTEGのモル量との関係を図5に、伝導度と温度との関係を図6に示した。TEGのモル量の増加すなわち、グリコール鎖の増加に伴い伝導度が低下している。また、イオン伝導体は、TEGが0の時は粘稠な液状であるが、TEG量が2になると粘着性の半固体状となり、TEGが3モルとなると粘着性固体となる。

(実施例3) 使用するポリエチレンギリコールの重合度を変化させたイオン伝導体用基材を合成した。グリコ-

ルのモル組成は下記の式のように一定としエチレングリコールの重合度 ($n = 2, 3, 4, 8, 7$) を変えたものを使用した。



これによりポリマー構造中に形成される架橋がグリコールの長さにより変化する。このポリマーについて電解質塩の量をボロキシンリング (B_x) : $\text{LiCF}_3\text{SO}_3 = 2 : 1$ としてイオン伝導体を作成した。得られたイオン伝導体の 30°C におけるイオン伝導度とグリコールの重合度 n の関係を図 7 に示した。図 7 に示すようにグリコールの重合度が高い方がイオン伝導性は高い値を示した。

10

【0023】

【表1】

*

電解質塩	$\sigma (30^\circ\text{C}) / \text{S cm}^{-1}$	T^*
$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}$	1.6×10^{-6}	
LiCF_3SO_3	7.1×10^{-6}	$0.75 (35^\circ\text{C})$
LiBF_4	7.3×10^{-6}	$0.75 (20^\circ\text{C})$
LiBr	9.5×10^{-7}	
LiCl	6.6×10^{-7}	$0.88 (26^\circ\text{C})$
LiPF_6	1.6×10^{-7}	
None	7.1×10^{-8}	

リチウム塩として $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N} 3 \cdot 5$ を用いたものが最高の伝導度を示した。電解質塩の種類により伝導度が変化している。

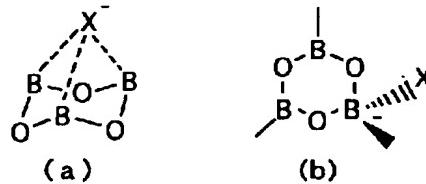
【0024】上記の各イオン伝導体についての伝導度と温度の関係を調べたのが図 8 である。 LiCl を含んだ系でイオン伝導に関して重要な知見が得られた。通常塩化リチウムは末端 OH 基が少ないポリエーテルにはほとんど溶解しない。塩の溶解はリチウムイオンがエーテル酸素との関与により、塩の格子エネルギーの喪失を補償するために溶解しているものと思われる。

【0025】通常アニオンはポリマーとの相互作用は示さないとされる。ところが塩化リチウムを含むイオン伝導体のリチウムイオンの輸率 (T) が高いことからして、塩化リチウムを溶解したポリマーではボロキシンリングがアニオンを捕捉していると思われる。したがって、化 4 式の a、b に示すようにボロキシンリングとアニオンが結合を形成しリチウムイオンの移動を容易にしていると考えられる。

30

※【0026】

【化4】



40

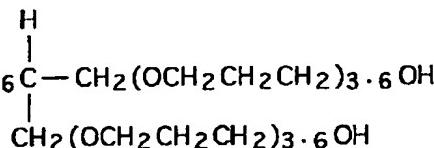
【0027】また、 LiBF_4 または LiCF_3SO_3 を含んだイオン伝導体をリチウム電極の間にサンドイッチ状に挟んで 3 日間定常電流を流した後においてもリチウム電極は、金属光沢を有しており電極は浸食されていなかった。

(実施例 5) ポリマーの機械的特性を変化させるため 3 官能性の化 5 式に示すグリコールを以下の式に示すモル組成で同様の合成をおこなった。

【0028】

【化5】

※



【0029】 $3 \text{B}_2\text{O}_3 + (4 \cdot 4 - 3x) / 2 \text{TEG} + x \text{GP} + 1 \cdot 6 \text{PEGMME (350)} \rightarrow \text{POLYMER}$

上記のモル組成で合成したイオン伝導体用基材に対しボロキシンリング (B_x) : $\text{LiCF}_3\text{SO}_3 = 2 : 1$ として各種のイオン伝導体を作成した。得られたイオン伝導体の 30°C におけるイオン伝導度を表 2 に示す。表 2 に

50

示すようにGPのモル量が0.6の時に伝導度は最高となつた。このポリマーは最初は軟らかい固体状であったが、放置により加圧により変形し機械的向上は望めなかつた。

【0030】

【表2】

GPモル数X	σ (30°C) / S cm ⁻¹
0	7.1×10^{-6}
0.6	1.0×10^{-5}
1.47	1.5×10^{-7}

なお、従来のイオン伝導体として、M. Leveque, J. F. Lenest, A. Gandini and H. Cheradame, J. Power Sources, 14, 23(1986)に記載されているデータではLiCF₃SO₃(1モル)とポリエチレンオキシド(2.4エチレンオキシド単位相当)とから得られるイオン伝導体についてリチウムイオンの輸率は70~120°Cで0.21である。室温でのイオン伝導度は 1×10^{-7} S cm⁻¹と低い。

【0031】

【発明の効果】本発明のイオン伝導体は、イオン伝導体用基材と電解質との組み合わせで構成されている。イオン伝導用基材の分子中には、アニオンの受け皿(アニ*

* オントラップ)となる電子対受容体であるボロキシンリング構造が存在している。このため、イオン伝導体と組み合わされた電解質のアニオン電子対が前記の受け皿のボロキシンリング構造に捕捉され、イオン伝導体中ではカチオンのみのシングルイオン伝導が可能となる。したがつて、イオン伝導率が向上しイオン輸率を1に近づけることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例のイオン伝導体用基材の赤外線スペクトルである。

【図2】実施例イオン伝導体の赤外線スペクトルである。

【図3】実施例1のイオン伝導体のリチウムイオン量とイオン導電性の関係を示すグラフである。

【図4】実施例1のイオン伝導体の温度とイオン導電性の関係を示すグラフである。

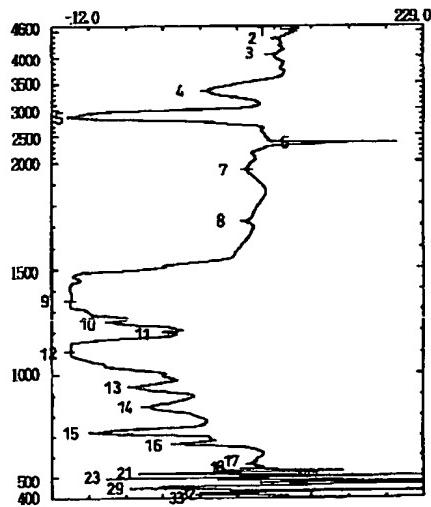
【図5】実施例2のイオン伝導体のTEGモル量とイオン導電性の関係を示すグラフである。

【図6】実施例2のイオン伝導体の温度とイオン導電性の関係を示すグラフである。

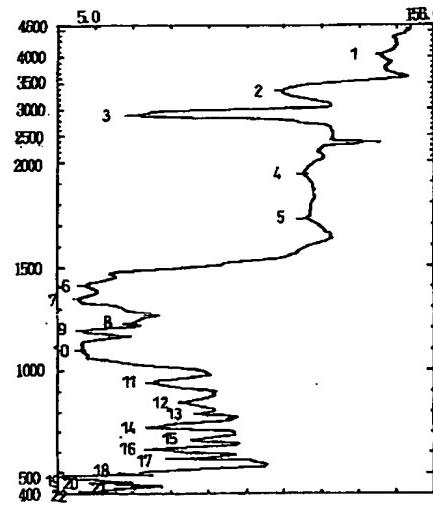
【図7】実施例3のイオン伝導体のエチレングリコールの重合度とイオン導電性の関係を示すグラフである。

【図8】実施例4のイオン伝導体の温度とイオン導電性の関係を示すグラフである。

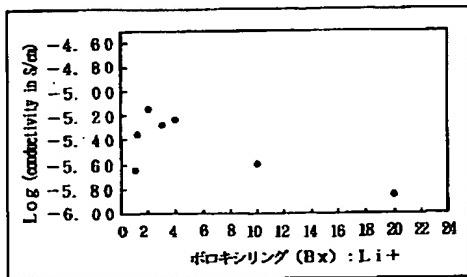
【図1】



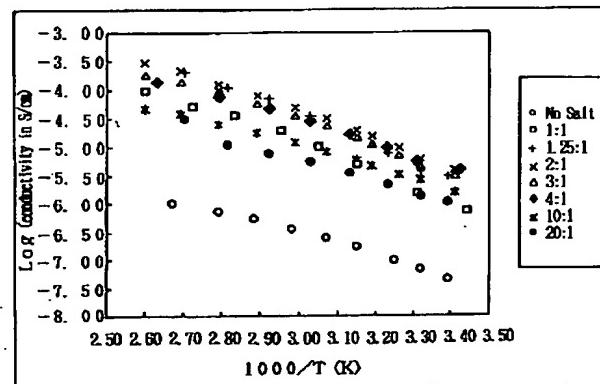
【図2】



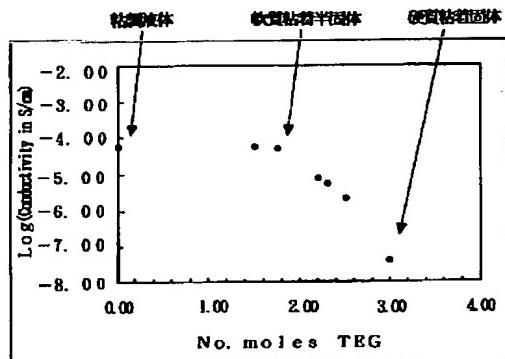
【図3】



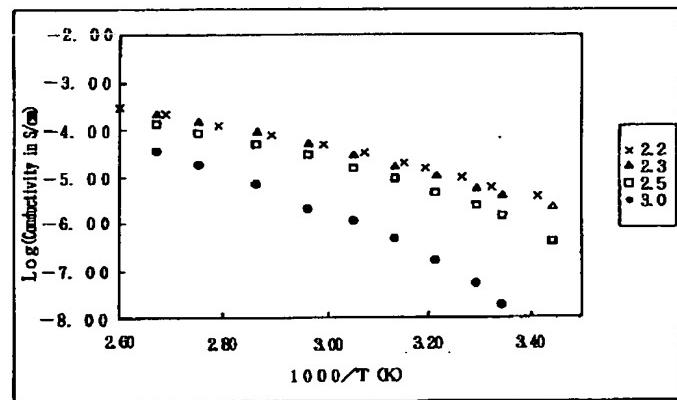
【図4】



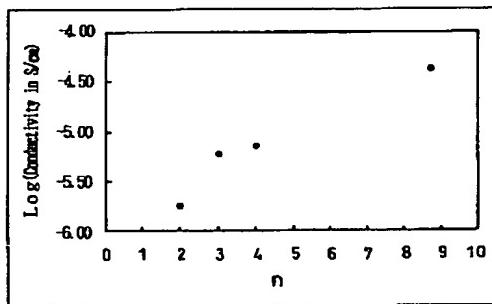
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

